

Rec'd PCT/PTO 27 JAN 2005

10/523070

PCT/JP 2004/001208

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

05. 2. 2004

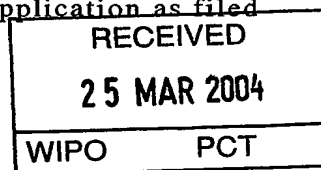
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年10月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2003-347963  
[ST. 10/C]: [JP 2003-347963]

出願人  
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

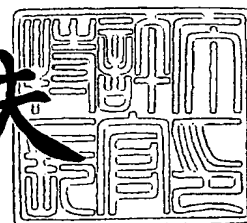


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3019620

【書類名】 特許願  
【整理番号】 D1-2003-25  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 8/06  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 八木 裕  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 木原 健  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
    【氏名】 鈴木 綱一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000002897  
    【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社  
    【代表者】 北島 義俊  
【代理人】  
    【識別番号】 100095463  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 米田 潤三  
    【電話番号】 03-3255-7888  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100098006  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 皿田 秀夫  
    【電話番号】 03-3255-7888  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 066213  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9717238

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、

流路を内部に有し、該流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなす複数の単位流路部材と、該単位流路部材を多段状態で保持する連結部材とを少なくとも備え、

前記連結部材は、単位流路部材の導入口が位置する部位、排出口が位置する部位にて単位流路部材を密着させて保持するための複数の連結部と、原料導入口と、ガス排出口とを有し、

少なくとも 1 個の前記単位流路部材は流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターであり、

前記連結部材の原料導入口から原料を導入し、複数の前記単位流路部材のうち、前記単位マイクロリアクターにて所定の反応を行い、前記連結部材のガス排出口から所望の生成ガスを得ることを特徴とするマイクロリアクター。

**【請求項 2】**

$n$  ( $n$  は 2 以上の整数) 個の単位流路部材を有し、

前記連結部は、前記原料導入口に接続された導入連結部と、前記ガス排出口に接続された排出連結部と、相互に内部連通路で接続された ( $n-1$ ) 組みの段移行連結部とからなり、

1 段目の単位流路部材は、導入口を前記導入連結部に、排出口を前記段移行連結部に、それぞれ連結保持され、

2 段目から ( $n-1$ ) 段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を別の組みの段移行連結部に、それぞれ連結保持され、

$n$  段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を前記排出連結部に、それぞれ連結保持されていることを特徴とする請求項 1 に記載のマイクロリアクター。

**【請求項 3】**

前記単位流路部材は取り外し可能であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のマイクロリアクター。

**【請求項 4】**

前記単位マイクロリアクターは、単位流路部材の流路内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持していることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

**【請求項 5】**

各単位流路部材は同一構造であって、流路内に担持する触媒種が異なる複数の単位マイクロリアクターを有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

**【請求項 6】**

発熱体を備えた単位マイクロリアクターを有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

**【請求項 7】**

所望の隣接する段の単位流路部材間に断熱用の空隙および／または断熱材を介在させることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

**【請求項 8】**

連結部材により多段状態で保持された複数の単位流路部材の他の端部を固定部材で固定したことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

**【請求項 9】**

単位流路部材は、流路を構成するための微細溝部が形成された 1 組の金属基板を前記微細溝部どうしが対向するように接合した接合体、あるいは、流路を構成するための微細溝部

が形成された金属基板面に金属カバー部材を接合した接合体を有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれかに記載のマイクロリアクター。

【請求項 1 0】

単位マイクロリアクターは、前記接合体を形成した後、流路内に触媒を担持したものであることを特徴とする請求項 9 に記載のマイクロリアクター。

【請求項 1 1】

単位マイクロリアクターは、接合前の微細溝部内に触媒を担持したものであることを特徴とする請求項 9 に記載のマイクロリアクター。

【書類名】明細書

【発明の名称】水素製造用のマイクロリアクター

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素製造に使用するマイクロリアクター、特に原料から水素を製造するための複数段の反応を行うことができるマイクロリアクターに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネルギー効率が低いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコジェネレーションシステムにおいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇宙開発や海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分散電源用途への開発が進んでおり、また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

燃料電池の中で、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素ガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて電気を取り出す燃料電池は、一般に炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素ガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体等で構成される。

【0003】

メタノール等を原料として水蒸気改質により水素ガスを得るための改質器では、主に Cu-Zn 系触媒を使用し、吸熱反応により原料の水蒸気改質が行われる。産業用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われることがないため、改質器の温度変動は生じにくい。しかし、自動車用や携帯機器用の燃料電池では、起動・停止が頻繁に行われるため、停止状態から始動したときの改質器の立ち上がりが速い（メタノールの水蒸気改質温度に達するまでの時間が短い）ことが要求される。

一方、特に携帯機器用では、燃料電池の小型化が必須であり、改質器の小型化が種々検討されている。例えば、シリコン基板やセラミックス基板にマイクロチャネルを形成し、このマイクロチャネル内に触媒を担持したマイクロリアクターが開発されている（特許文献1）。

【特許文献1】特開2002-252014号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来のマイクロリアクターによる水素製造では、水素製造の各工程（混合、改質、CO除去）用のマイクロリアクターを準備し、これら複数のマイクロリアクターを配管で接続したものであり、必要とするスペースが大きくなり、携帯機器用の燃料電池のように、マイクロリアクターに許容されるスペースの制限が厳しい場合、小型化に重大な支障を来していた。

また、使用中に1つの工程用のマイクロリアクターにおいて触媒の失活や劣化が生じ、その機能がなくなると、正常に機能しているマイクロリアクターを含めて複数のマイクロリアクター全体を交換する必要がある、ランニングコスト低減に支障を来すという問題があった。

本発明は上述のような事情に鑑みてなされたものであり、小型で効率の高い水素製造用のマイクロリアクターを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

このような目的を達成するために、本発明は、原料を改質して水素ガスを得るためのマイクロリアクターにおいて、流路を内部に有し、該流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなす複数個の単位流路部材と、該単位流路部材を多段状態で保持する連結部材とを少なくとも備え、前記連結部材は、単位流路部材の導入口が位置する部位、

排出口が位置する部位にて単位流路部材を密着させて保持するための複数の連結部と、原料導入口と、ガス排出口とを有し、少なくとも1個の前記単位流路部材は流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターであり、前記連結部材の原料導入口から原料を導入し、複数の前記単位流路部材のうち、前記単位マイクロリアクターにて所定の反応を行い、前記連結部材のガス排出口から所望の生成ガスを得るような構成とした。

**【0006】**

本発明の他の態様として、 $n$  ( $n$ は2以上の整数) 個の単位流路部材を有し、前記連結部は、前記原料導入口に接続された導入連結部と、前記ガス排出口に接続された排出連結部と、相互に内部連通路で接続された( $n-1$ ) 組みの段移行連結部とからなり、1段目の単位流路部材は、導入口を前記導入連結部に、排出口を前記段移行連結部に、それぞれ連結保持され、2段目から( $n-1$ ) 段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を別の組みの段移行連結部に、それぞれ連結保持され、 $n$ 段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を前記排出連結部に、それぞれ連結保持されているような構成とした。

**【0007】**

本発明の他の態様として、前記単位流路部材は取り外し可能であるような構成とした。

本発明の他の態様として、前記単位マイクロリアクターは、単位流路部材の流路内壁面に金属酸化膜を介して触媒を担持しているような構成とした。

本発明の他の態様として、各単位流路部材は同一構造であって、流路内に担持する触媒種が異なる複数の単位マイクロリアクターを有するような構成とした。

本発明の他の態様として、発熱体を備えた単位マイクロリアクターを有するような構成とした。

本発明の他の態様として、所望の隣接する段の単位流路部材間に断熱用の空隙および／または断熱材を介在させるような構成とした。

本発明の他の態様として、連結部材により多段状態で保持された複数の単位流路部材の他の端部を固定部材で固定したような構成とした。

**【0008】**

本発明の他の態様として、単位流路部材は、流路を構成するための微細溝部が形成された1組の金属基板を前記微細溝部どうしが対向するように接合した接合体、あるいは、流路を構成するための微細溝部が形成された金属基板面に金属カバー部材を接合した接合体であるような構成とした。

本発明の他の態様として、単位流路部材は、流路を構成するための微細溝部が形成された1組の金属基板を前記微細溝部どうしが対向するように接合した接合体、あるいは、流路を構成するための微細溝部が形成された金属基板面に金属カバー部材を接合した接合体を備えるような構成とした。

本発明の他の態様として、単位マイクロリアクターは、前記接合体を形成した後、流路内に触媒を担持したものであるような構成、あるいは、接合前の微細溝部内に触媒を担持したものであるような構成とした。

**【発明の効果】****【0009】**

本発明によれば、多段状態で連結保持している単位流路部材のうち、所望の単位流路部材が、流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターとされているので、スペースの利用効率が向上し、また、単位マイクロリアクターの段数、単位マイクロリアクターに担持する触媒種の選択により、所望の性能、特性を有する水素製造用のマイクロリアクターとすることができる。さらに、各単位流路部材を取り外し可能とすることにより、触媒の失活や劣化が生じた単位マイクロリアクターのみを交換して、マイクロリアクター全体としての機能を維持することができる。また、接合体を形成した後に触媒を担持して単位マイクロリアクターとすることにより、同一構造の単位流路部材(接合体)を使用し、要求される機能に応じた触媒を担持した単位マイクロリアクターを組み込むことが可能となり、

マイクロリアクターの製造コスト、ランニングコストが低減される。また、所望の単位マイクロリアクターに発熱体を備えたり、単位流路部材間に断熱用の空隙や断熱材を介在させることにより、単位マイクロリアクター毎に最適な温度とすることができ、反応効率の向上と熱の有効利用が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図であり、図2は図1に示されるマイクロリアクターのI-I線における拡大縦断面図であり、図3は図1に示されるマイクロリアクターの構成部材を離間させた状態を示す斜視図である。図1～図3において、本発明のマイクロリアクター1は、3個の単位流路部材2a、2b、2cが3段の多段状態で連結部材4と固定部材6とで連結保持されたものである。また、各単位流路部材2a、2b、2c間には空隙7が設けられている。

【0011】

単位流路部材2a、2b、2cは流路を内部に有し、この流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなすものである。そして、3個の単位流路部材2a、2b、2cのうち、単位流路部材2b、2cは、流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターである。すなわち、図2に示されるように、各単位流路部材2a、2b、2cは、微細溝部12が形成された金属基板11と、微細溝部14が形成された金属基板13とが、微細溝部12と微細溝部14とが対向するように接合され、周囲に金属酸化膜（絶縁層）16が形成された接合体10を有している。この接合体10の内部には、対向する微細溝部12、14で構成された流路15が形成されている。そして、単位流路部材（単位マイクロリアクター）2b、2cでは、流路15の内壁面の全面に金属酸化膜16を介してそれぞれ触媒C1、C2が担持されている。尚、図示例では、流路15の内壁面に触媒を担持していない単位流路部材2aにおいても、接合体10内の流路15の内壁面に金属酸化膜16を有しているが、この金属酸化膜16を有していなくてもよい。

【0012】

単位流路部材2a、2b、2cを構成する上記の接合体10は、図3に示されるように、同一方向に1組の突出部10a、10bを有している。図4は単位流路部材2aを例とした流路15の状態を説明するための斜視図である。図4に示されるように、流路15は、突出部10aに位置する端部から突出部10bに位置する端部まで蛇行して連続する形状である。そして、突出部10aに位置する流路15の端部が導入口3aをなし、突出部10bに位置する流路15の端部が排出口3bをなしている。具体的には、単位流路部材2a、単位流路部材（単位マイクロリアクター）2cでは、突出部10aに位置する流路15の端部が導入口3aをなし、突出部10bに位置する流路15の端部が排出口3bをなしている。また、単位流路部材（単位マイクロリアクター）2bでは、突出部10aに位置する流路15の端部が排出口3bをなし、突出部10bに位置する流路15の端部が導入口3aをなしている。したがって、1段目の単位流路部材から3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）に向けて、突出部10a側では導入口3a、排出口3b、導入口3aの順に配列され、突出部10b側では排出口3b、導入口3a、排出口3bの順に配列されている。

【0013】

また、各単位流路部材2a、2b、2cを構成する接合体10の一方の面には発熱体17が設けられており、発熱体17には電極18、18が形成され、この電極18、18の一部を露出させるように発熱体保護層19が、発熱体17を覆うように設けられている。図3では、単位流路部材2aの発熱体保護層19を離間させた状態を示している。尚、図示例では、単位マイクロリアクターではない単位流路部材2aにも発熱体17、電極18、18が設けられているが、単位マイクロリアクターである単位流路部材のみに発熱体17、電極18、18を設けるようにしてもよい。

【0014】

連結部材 4 は、各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c を多段状態で保持するものであり、ブロック体 21 a, 21 b でブロック体 21 c を挟持するような形状の構造体 21 を有している。図 5 は、連結部材 4 の連結部が形成された面を示す図であり、図 6 は図 5 に示される連結部材の断面図であって、(A) は II-II 線における断面図、(B) は III-III 線における断面図である。図 5 および図 6 に示されるように、ブロック体 21 a, 21 b の一方の面には、各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c を、導入口 3 a や排出口 3 b が位置する接合体 10 の突出部 10 a, 10 b にて密着させて保持するための複数の連結部 22 が設けられている。また、ブロック体 21 a の反対面には原料導入口 23 が、ブロック体 21 b の反対面にはガス排出口 24 が、それぞれ設けられている。

#### 【0015】

ブロック体 21 a に設けられている連結部 22 は、原料導入口 23 と内部流路 26 にて接続された導入連結部 22 a と、内部連通路 25 a で相互に接続された 1 組の段移行連結部 22 d, 22 e とからなり、これらが一列に配列されている。また、ブロック体 21 b に設けられている連結部 22 は、内部連通路 25 b で相互に接続された 1 組の段移行連結部 22 b, 22 c と、ガス排出口 24 と内部流路 27 にて接続された排出連結部 22 f とからなり、これらが一列に配列されている。そして、各連結部 22 (22 a, 22 b, 22 c, 22 d, 22 e, 22 f) 内には、各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c を構成する接合体 10 の突出部 10 a, 10 b を気密、液密状態で密着保持するためのパッキン 28 が配設されている。尚、各連結部 22 の寸法は、連結保持する単位流路部材の突出部 10 a, 10 b の形状に対応させて適宜設定する。

#### 【0016】

上記の連結部材 4 は、導入連結部 22 a と段移行連結部 22 b に 1 段目の単位流路部材 2 a の突出部 10 a と突出部 10 b をそれぞれ挿入して密着保持し、段移行連結部 22 c と 22 d に 2 段目の単位流路部材 (単位マイクロリアクター) 2 b の突出部 10 b と突出部 10 a をそれぞれ挿入して密着保持し、段移行連結部 22 e と排出連結部 22 f に 3 段目の単位流路部材 (単位マイクロリアクター) 2 c の突出部 10 a と突出部 10 b をそれぞれ挿入して密着保持している。尚、上記のパッキン 28 は、連結部材 4 による各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c の密着保持をより確実なものとするためのものであり、例えば、リング、シリコンラバー等の弾力性を有する材料からなるものとしてすることができる。また、連結部材 4 による各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c の密着保持をより確実なものとするために、突出部 10 a と突出部 10 b の周囲にシリコンラバー等の弾力性を有する補助部材を設けてもよい。

#### 【0017】

固定部材 6 は、上記の連結部材 4 により多段状態で保持された各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c の他の端部を固定するものであり、枠体 31 と、この枠体 31 内を 3 段に仕切るための仕切り部材 32 a, 32 b とを備えている。この固定部材 6 は、仕切り部材 32 a, 32 b で仕切られた収納空間 33 a, 33 b, 33 c に、各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c の端部を挿入するように配置することによって、多段状態で固定保持することができる。

上述のようなマイクロリアクター 1 では、連結部材 4 の原料導入口 23 から導入された原料は、内部流路 26 を通過して、導入連結部 22 a から 1 段目の単位流路部材 2 a の導入口 3 a に達する。そして、単位流路部材 2 a の流路 15 内で所望の原料混合が行われた後、排出口 3 b から段移行連結部 22 b、内部連通路 25 b を経由して段移行連結部 22 c から 2 段目の単位流路部材 (単位マイクロリアクター) 2 b の導入口 3 a に達する。そして、単位マイクロリアクター 2 b の触媒 C1 が担持された流路 15 内を通過した後、排出口 3 b から段移行連結部 22 d、内部連通路 25 a を経由して段移行連結部 22 e へ送られ、3 段目の単位流路部材 (単位マイクロリアクター) 2 c の導入口 3 a に達する。そして、単位マイクロリアクター 2 c の触媒 C2 が担持された流路 15 内を通過した後、排出口 3 b から排出連結部 22 f、内部流路 27 を通過してガス排出口 24 に達する。

#### 【0018】



上述のマイクロリアクター 1 では、各単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c にそれぞれ発熱体 17 が配設され、各単位流路部材間には空隙 7 が存在しているので、各単位流路部材間での熱の不要な伝導が防止され、単位マイクロリアクター 2 b, 2 c においてそれぞれ最適な温度設定が可能とされている。

また、本発明では、例えば、図 7 に示されるように、発熱体 17 を有する単位マイクロリアクターを 2 段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 b のみとし、1 段目の単位流路部材 2 a' と 3 段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 c' は発熱体 17 を備えないものであってもよい。そして、1 段目の単位流路部材 2 a' と 2 段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 b との間には断熱用の空隙 7 を設け、2 段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 b と 3 段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 c' との間には、断熱材 8 を介在させたものとしてもよい。断熱材 8 としては、例えば、ガラスウール、セラミックス基板等を使用することができる。

#### 【0019】

また、連結部材 4 の原料導入口 23 とガス排出口 24 との位置関係は、図示例のものに限定されず、例えば、内部流路 27 を曲げて形成することにより、原料導入口 23 とガス排出口 24 とを同じ高さに配設してもよい。

上述のマイクロリアクター 1 は、3 個の単位流路部材のうち、2 個を単位マイクロリアクターとした 3 段構造であるが、本発明では、単位流路部材の個数は 2 個、あるいは 4 個以上であってもよく、また、単位流路部材のうち単位マイクロリアクターとする個数に特に制限はない。そして、単位流路部材の段数に応じて連結部材 4 の段移行連結部の数を設定する。すなわち、本発明では、 $n$  ( $n$  は 2 以上の整数) 個の単位流路部材を有する場合、連結部材の連結部のうち、相互に内部連通路で接続された段移行連結部を  $(n-1)$  組み設けることができる。そして、1 段目の単位流路部材は、導入口を導入連結部に、排出口を段移行連結部に、それぞれ連結保持し、2 段目から  $(n-1)$  段目の単位流路部材については、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を別の組みの段移行連結部に、それぞれ連結保持し、 $n$  段目の単位流路部材は、導入口を前段の段移行連結部と内部連通路で接続された段移行連結部に、排出口を排出連結部に、それぞれ連結保持することにより、本発明のマイクロリアクターを構成することができる。

#### 【0020】

ここで、上述のマイクロリアクター 1 を構成する各部材について説明する。

まず、単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c を構成する部材について説明する。接合体 10 を構成する金属基板 11, 13 は、陽極酸化により金属酸化膜（絶縁膜）16 を形成することができる金属を使用することができる。このような金属としては、例えば、Al、Si、Ta、Nb、V、Bi、Y、W、Mo、Zr、Hf 等を挙げることができる。これらの金属の中で、特に Al が加工適性や、熱容量、熱伝導率等の特性、単価の点から好ましく使用される。また、接合体 10 を構成する金属基板 11, 13 として、Cu、ステンレス、Fe、Al 等のペーマイト処理により金属酸化膜 16 の形成が可能な材料を使用することもできる。この場合、金属基板 11, 13 の周囲に存在する金属酸化膜 16 は、同様にペーマイト処理により形成してもよく、あるいは、絶縁材料を含有するペーストを用いたスクリーン印刷等の印刷法や、スパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法によりポリイミド、セラミック ( $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ ) 等を形成してもよい。

#### 【0021】

金属基板 11, 13 の厚みは、単位流路部材 2 a, 2 b, 2 c の大きさ、使用する金属の熱容量、熱伝導率等の特性、形成する微細溝部 12, 14 の大きさ等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、 $400 \sim 1000 \mu m$  程度の範囲で設定することができる。

金属基板 11, 13 に形成される微細溝部 12, 14 は、図示された形状に限定されるものではなく、微細溝部 12, 14 内に担持する触媒の量が多くなり、かつ、原料が触媒と接触する流路長が長くなるような任意の形状とすることができる。微細溝部 12, 14

の深さは、例えば、 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の範囲内、幅は $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 程度の範囲内で設定することができ、流路長は $30 \sim 300 \text{mm}$ 程度の範囲とすることができる。

#### 【0022】

本実施形態では、流路15の内壁面に金属酸化膜16が形成されているので、微細孔を有する金属酸化膜の表面構造により、触媒C1、C2の担持量が増大するとともに、安定した触媒担持が可能となる。

触媒C1、C2としては、従来から水素製造に使用されている公知の触媒を使用することができる。例えば、1段目の単位流路部材2aにて原料の混合、気化が行われ、2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2bが混合気体の改質、3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）2cが改質気体からの不純物除去を行う場合、触媒C1として $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 等、触媒C2として $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ 等を使用することができる。

発熱体17は、各単位流路部材（単位マイクロリアクター）に必要な熱を供給するためのものであり、カーボンペースト、ニクロム（ $\text{Ni-Cr}$ 合金）、W（タングステン）、Mo（モリブデン）等の材質を使用することができる。この発熱体17は、例えば、幅 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する接合体10上の領域全面に引き回したような形状とすることができる。

#### 【0023】

このような発熱体17には、通電用の電極18、18が形成されている。通電用の電極18、18は、Au、Ag、Pd、Pd-Ag等の導電材料を用いて形成することができる。

発熱体保護層19は、上記の電極18、18の一部を露出させ、発熱体17を覆うように配設されている。この発熱体保護層19は、例えば、感光性ポリイミド、ワニス状のポリイミド等により形成することができる。また、発熱体保護層19の厚みは、使用する材料等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ 程度の範囲で設定することができる。

#### 【0024】

また、連結部材4の材質は、ステンレス、Al、Fe、Cu等とすることができ、機械加工および拡散接合等を用いて所望の構造体形状とすることができる。例えば、連結部材4をなす構造体21を、図6（A）、（B）に示されるように、5本の一点鎖線L1～L5で分割した6個の部材からなるものとすることができる。そして、6個の部材において、予め一方の面に連結部22、内部連通路25a、25b、内部流路26、27等を構成するための溝部や貫通孔を形成する。そして、これらの6個の部材を所定の順に拡散接合して一体化することにより、連結部材4を形成することができる。

また、パッキン28は、従来公知の種々の材質からなるOリング、シリコンラバー等を用いることができる。

また、固定部材6の材質は、連結部材4と同様のものを挙げることができる。

#### 【0025】

尚、上述のマイクロリアクターの実施形態は一例であり、本発明はこれらに限定されるものではない。

例えば、単位流路部材2a、2b、2cの構造は、触媒を担持することが可能な流路を内部に有し、この流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなすものであれば、特に制限はない。したがって、図8（A）に示されるように、単位流路部材（単位マイクロリアクター）2bとして、一方の面に微細溝部43が形成された金属基板42と、微細溝部43を覆うように金属基板42に接合された金属カバー部材44と、周囲に金属酸化膜46を備えた接合体41を有するものでもよい。接合体41の内部には、微細溝部43と金属カバー部材44とで構成された流路45が形成されており、この流路45の内壁面の全面に金属酸化膜46を介して触媒C1が担持されている。また、図8（B）に示されるように、単位流路部材（単位マイクロリアクター）2bとして、金属酸化膜56

を介して触媒 C 1 が担持された微細溝部 5 3 が一方の面に形成されている金属基板 5 2 と、微細溝部 5 3 を覆うように金属基板 5 2 に接合された金属カバー部材 5 4 からなる接合体 5 1 を有するものでもよい。接合体 5 1 の内部には、微細溝部 5 3 と金属カバー部材 5 4 とで構成された流路 5 5 が形成されており、また、金属基板 5 2 の周囲には金属酸化膜（絶縁膜）5 6 が形成されている。

#### 【0026】

次に、上述の接合体 1 0 を備えた単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 b を例に、図 9 を参照しながら作製方法について説明する。

図 9 において、金属基板 1 1 の一方の面に微細溝部 1 2 を形成し、金属基板 1 3 の一方の面に微細溝部 1 4 を形成する（図 9（A））。この微細溝部 1 2、1 4 は、金属基板 1 1、1 3 に所定の開口パターンを有するレジストを形成し、このレジストをマスクとしてウエットエッチングにより形成することができ、マイクロマシーンによる加工を不要とすることができる。

次に、金属基板 1 1、1 3 を、微細溝部 1 2 と微細溝部 1 4 とが対向するように接合して接合体 1 0 を形成する（図 9（B））。これにより、微細溝部 1 2 と微細溝部 1 4 が対向して流路 1 5 が形成される。上記の金属基板 1 1、1 3 の接合は、例えば、拡散接合等により行うことができる。

#### 【0027】

次に、接合体 1 0 を陽極酸化して、流路 1 5 内壁面を含む全面に金属酸化膜（絶縁膜）1 6 を形成して単位流路部材 2 b とする（図 9（C））。この金属酸化膜（絶縁膜）1 6 の形成は、接合体 1 0 を外部電極の陽極に接続した状態で、陽極酸化溶液に浸漬して陰極と対向させ通電することにより行うことができる。尚、金属基板 1 1、1 3 として、陽極酸化が不可能でペーマイト処理が可能な金属材料を用いた場合には、ペーマイト処理により金属酸化膜 1 6 を形成する。

次に、単位流路部材 2 b の流路 1 5 の内壁面の全面に金属酸化膜（絶縁膜）1 6 を介して触媒 C 1 を担持させて単位マイクロリアクター 2 b とする（図 9（D））。金属酸化膜（絶縁膜）1 6 上への触媒 C 1 の担持は、例えば、触媒懸濁液を接合体 1 0 の流路 1 5 内に流して充填し、あるいは、触媒懸濁液内に接合体 1 0 を浸漬し、その後、触媒懸濁液を流路 1 5 から抜いて乾燥することにより行うことができる。

#### 【0028】

次いで、金属基板 1 1 側の金属酸化膜（絶縁膜）1 6 上に発熱体を設け、さらに、通電用の電極を形成し、発熱体保護層を発熱体上に形成して、単位マイクロリアクター 2 b を得ることができる。

発熱体の形成方法としては、上述の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成する方法、上述の材料を含有するペーストを用いて塗布膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法、上述の材料を用いて真空成膜法により薄膜を形成し、その後、エッチング等によりパターンニングする方法等を挙げることができる。また、通電用の電極は、例えば、上述の導電材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により形成することができる。また、発熱体保護層は、例えば、上述の材料を含有するペーストを用いてスクリーン印刷により所定のパターンで形成することができる。

#### 【0029】

上記のように、流路 1 5 を備えた接合体 1 0 が形成された後に触媒 C 1 を担持させて単位マイクロリアクター 2 b とすることにより、接合工程における熱による触媒の失活のおそれがなく、触媒の選択幅が広がる。また、金属酸化膜（絶縁膜）1 6 を形成工程まで完了させた複数の単位流路部材を準備しておくことにより、所望の触媒を担持させるだけで要求される機能を備えた単位マイクロリアクターとすることができる。

尚、上述の接合体 4 1 を備えた単位流路部材（単位マイクロリアクター）2 b は、上記の作製例において、金属基板 1 3 に代えて、金属カバー部材 4 4 を金属基板 1 1 に接合することにより、同様に作製することができる。

#### 【0030】

次に、上述の接合体 51 を備えた単位流路部材（単位マイクロリアクター）2b を例に、図 10 を参照しながら作製方法について説明する。

図 10 において、まず、金属基板 52 の一方の面に微細溝部 53 を形成する（図 10（A））。この微細溝部 53 の形成は、上記の微細溝部 12, 14 の形成と同様に行うことができる。

次に、金属基板 52 を陽極酸化して微細溝部 53 内部を含む全面に金属酸化膜 56 を形成する（図 10（B））。尚、金属基板 52 として、陽極酸化が不可能でペーマイト処理が可能な金属材料を用いた場合には、ペーマイト処理により金属酸化膜 56 を形成する。

次いで、微細溝部 53 内に触媒 C1 を担持させる（図 10（C））。この触媒担持は、微細溝部 53 が形成されている金属基板 52 の面を所望の触媒懸濁液に浸漬し、乾燥することにより行うことができる。

#### 【0031】

次に、金属基板 52 の微細溝部 53 形成面側を研磨して、金属カバー部材 54 との接合面となる面を露出させる（図 10（D））。その後、金属基板 52 と金属カバー部材 54 とを接合して接合体 51 を形成する（図 10（E））。この接合により、接合体 51 内には流路 55 が形成される。

次いで、金属基板 52 の金属酸化膜（絶縁膜）56 上に発熱体を設け、さらに、通電用の電極を形成し、発熱体保護層を発熱体上に形成して、単位流路部材（単位マイクロリアクター）2b を得ることができる。

#### 【実施例】

#### 【0032】

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

#### 〔接合体の作製〕

金属基板として厚み  $1000\mu\text{m}$  の Al 基板（ $250\text{mm} \times 250\text{mm}$ ）を準備し、この Al 基板の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製 OFPR）をディップ法により塗布（膜厚  $7\mu\text{m}$ （乾燥時））した。次に、Al 基板の微細溝部を形成する側のレジスト塗膜上に、幅  $1500\mu\text{m}$  のストライプ状の遮光部がピッチ  $2000\mu\text{m}$  で左右から交互に延びている（長さ  $30\text{mm}$ ）形状のフォトマスクを配した。次いで、このフォトマスクを介してレジスト塗布膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、Al 基板の一方の面には、幅  $500\mu\text{m}$  のストライプ状の開口部がピッチ  $2000\mu\text{m}$  で配列され、隣接するストライプ状の開口部が、その端部において交互に連続した蛇行したパターンで、かつ、両端部が同一方向を向き、他のストライプ状の開口部よりも  $5\text{mm}$  長いようなレジストパターンが形成された。

#### 【0033】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件で Al 基板をエッチング（3 分間）した。

（エッチング条件）

・温度 :  $20^{\circ}\text{C}$

・エッチング液（HCl）濃度 :  $200\text{g/L}$

（ $35\%\text{HCl}$  を純水中に  $200\text{g}$  溶解して  $1\text{L}$  とする）

上記のエッチング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、Al 基板の一方の面に、幅  $1000\mu\text{m}$ 、深さ  $650\mu\text{m}$ 、長さ  $30\text{mm}$  のストライプ形状の微細溝が  $2000\mu\text{m}$  のピッチで形成され、隣接する微細溝の端部において交互に連続するような形状（図 4 に示されるような  $180$  度折り返しながら蛇行して連続する形状）の微細溝部（流路長  $300\text{mm}$ ）が形成された。

#### 【0034】

次いで、金属カバー部材として厚み  $100\mu\text{m}$  の Al 板を準備し、この Al 板を、上記のように微細溝部を形成した Al 基板に、微細溝部を覆うように下記の条件で拡散接合した。

（拡散接合条件）

- ・雰囲気 : 真空中
- ・接合温度 : 300℃
- ・接合時間 : 8時間

これにより、図3に示されるような外形形状をもつ接合体を形成した。この接合体の寸法は、25mm×35mm、厚み1.4mmであり、同一方向に2つの突出部（長さ5mm、幅5mm）を15mmの距離を隔てて有し、この突出部の先端には流路の導入口と排出口とが位置するものであった。

#### 【0035】

このような接合体を3個作製し、各接合体を外部電極の陽極に接続し、陽極酸化溶液（4%シュウ酸溶液）に浸漬して陰極と対向させ、下記の条件で通電することにより、流路内部を含む接合体表面に酸化アルミニウム薄膜（絶縁膜）を形成した単位流路部材とした。尚、形成した酸化アルミニウム薄膜の厚みをエリプソメーターで測定した結果、約30μmであった。

（陽極酸化の条件）

- ・浴温 : 25℃
- ・電圧 : 25V (DC)
- ・電流密度 : 100A/m<sup>2</sup>

#### 【0036】

[1段目用の単位流路部材]

1個の単位流路部材の酸化アルミニウム薄膜上に下記組成の発熱体用ペーストをスクリーン印刷により印刷し、200℃で硬化させて発熱体を形成した。形成した発熱体は、幅100μmの細線を、微細溝部が形成されている領域に相当する領域（35mm×25mm）全面を覆うようにA1基板上に線間隔100μmで引き回したような形状とした。

（発熱体用ペーストの組成）

- ・カーボン粉末 ... 20重量部
- ・微粉末シリカ ... 25重量部
- ・キシレンフェノール樹脂 ... 36重量部
- ・ブチルカルビトール ... 19重量部

#### 【0037】

また、下記組成の電極用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体の所定の2ヶ所に、接合体の側面に達するように電極を形成した。

（電極用ペーストの組成）

- ・銀めっき銅粉末 ... 90重量部
- ・フェノール樹脂 ... 6.5重量部
- ・ブチルカルビトール ... 3.5重量部

#### 【0038】

次に、発熱体上に形成された2個の電極の端部を露出するように、下記組成の保護層用ペーストを用いて、スクリーン印刷により発熱体保護層（厚み20μm）を発熱体上に形成した。

（保護層用ペーストの組成）

- ・樹脂分濃度 ... 30重量部
- ・シリカフィラー ... 10重量部
- ・ラクトン系溶剤（ペンタ1-4-ラクトン） ... 60重量部

これにより、1段目の単位流路部材とした。

#### 【0039】

[2段目用の単位流路部材（単位マイクロリアクター）]

別の単位流路部材の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置（15分間）し、その後、触媒懸濁液を抜き、120℃、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒C1を担持させた。

（触媒懸濁液の組成）

・ Al	...	41.2重量%
・ Cu	...	2.6重量%
・ Zn	...	2.8重量%

次いで、Al基板の酸化アルミニウム薄膜上に、上記の1段目の単位流路部材と同様に、発熱体、電極、発熱体保護層を形成して、2段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）を作製した。

#### 【0040】

[3段目用の単位流路部材（単位マイクロリアクター）]

別の単位流路部材の流路内に下記組成の触媒懸濁液を充填して放置（15分間）し、その後、触媒懸濁液を抜き、120℃、3時間の乾燥還元処理を施して、流路内全面に触媒C2を担持させた。

（触媒懸濁液の組成）

・ Pt	...	0.4重量%
・ Fe	...	0.2重量%
・ モルデナイト ( $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_4\text{O}_{36}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )	...	9.4重量%

次いで、Al基板の酸化アルミニウム薄膜上に、上記の1段目の単位流路部材と同様に、発熱体、電極、発熱体保護層を形成して、3段目の単位流路部材（単位マイクロリアクター）を作製した。

#### 【0041】

[連結部材の作製]

平坦面（30mm×20mm）を有するステンレス板材を6個準備し、各ステンレス基板の一方の平坦面に連結部、内部連通路、内部流路等を構成するための所定の溝部や貫通孔を機械加工により形成した。これら6個のステンレス基板を所定の積層順序で拡散接合して一体化することにより、30mm×20mm×12mmの連結部材を作製した。この連結部材は、30mm×12mmの面に6個の連結部（幅5.1mm、高さ1.41mm、深さ5mm）を有し、その反対面に原料導入口とガス排出口とを有し、内部に内部連通路と内部流路を備えた、図5、図6に示されるような構造（構造体の外形は長方体であり図5、図6とは異なる）であった。この連結部材では、1列に配列された各3個の連結部のピッチ（単位流路部材の多段ピッチに相当）は2mmであり、各配列の距離（単位流路部材の導入口と排出口の距離に相当）は20mmであった。尚、各連結部にはシリコンラバー製のパッキンを装着した。

#### 【0042】

[固定部材の作製]

ステンレス材を用いて、間口が25mm×1.41mmである収納空間を、2mmピッチで3段備えた固定部材を作製した。

[マイクロリアクターの作製]

上述のように作製した連結部材に、1段目用から3段目用の順となるように各単位流路部材（2段目、3段目は単位マイクロリアクター）の突出部を挿入して連結し、また、固定部材により各単位流路部材の連結端部と反対側の端部を固定した。

これにより、本発明のマイクロリアクターを得ることができた。

【産業上の利用可能性】

#### 【0043】

本発明は、メタノールの改質、一酸化炭素の酸化等の反応からなる水素製造の用途に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

#### 【0044】

【図1】本発明のマイクロリアクターの一実施形態を示す斜視図である。

【図2】図1に示されるマイクロリアクターのI-I線における拡大縦断面図である。

。

【図3】図1に示されるマイクロリアクターの構成部材を離間させた状態を示す斜視

図である。

【図4】本発明のマイクロリアクターを構成する単位流路部材内の流路の例を説明するための斜視図である。

【図5】連結部材の連結部が形成された面を示す図である。

【図6】図5に示される連結部材の断面図であって、(A)はII-II線における断面図、(B)はIII-III線における断面図である。

【図7】本発明のマイクロリアクターの他の例を説明するための図2相当の縦断面図である。

【図8】本発明のマイクロリアクターを構成する単位流路部材（単位マイクロリアクター）の他の例を示す縦断面図である。

【図9】単位マイクロリアクターの作製方法の一例を示す工程図である。

【図10】単位マイクロリアクターの作製方法の他の例を示す工程図である。

【符号の説明】

【0045】

- 1…マイクロリアクター
- 2 a, 2 b, 2 c, 2 a', 2 c' …単位流路部材
- 2 b, 2 c, 2 c' …単位マイクロリアクター
- 3 a…導入口
- 3 b…排出口
- 4…連結部材
- 6…固定部材
- 7…空隙
- 8…断熱材
- 10, 41, 51…接合体
- 10 a, 10 b…突出部
- 11, 13, 42, 52…金属基板
- 12, 14, 43, 53…微細溝部
- 15, 45, 55…流路
- 16, 46, 56…金属酸化膜（絶縁膜）
- 17…発熱体
- 18…電極
- 19…発熱体保護層
- 21…構造体
- 21 a, 21 b, 21 c…ブロック体
- 22 (22 a、22 b、22 c、22 d、22 e、22 f) …連結部
- 22 a…導入連結部
- 22 b、22 c、22 d、22 e…段移行連結部
- 22 f…排出連結部
- 23…原料導入口
- 24…ガス排出口
- 25 a, 25 b…内部連通路
- 26, 27…内部流路
- 31…枠体
- 41, 51…接合体
- 42, 52…金属基板
- 43, 53…微細溝部
- 44, 54…金属カバー部材
- 45, 55…流路
- 46, 56…金属酸化膜（絶縁膜）
- C1、C2…触媒

【書類名】 図面

【図 1】

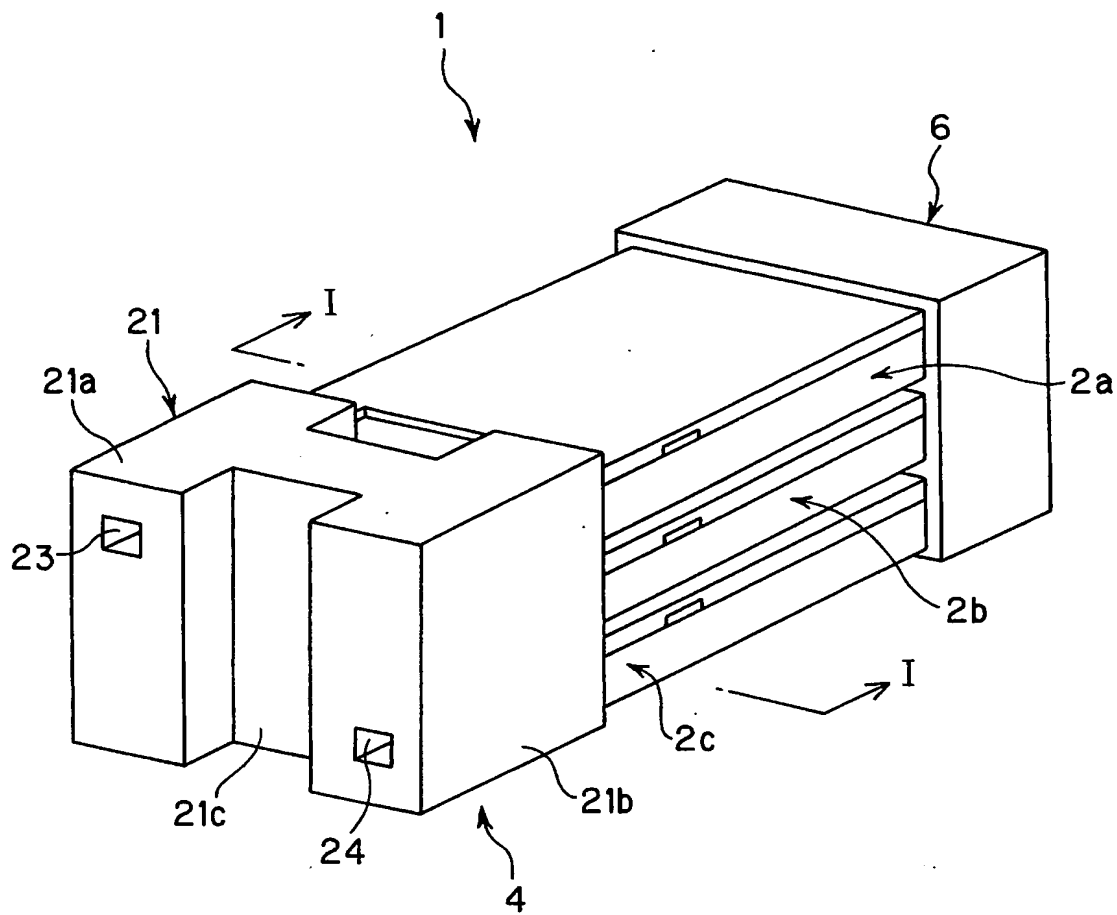


FIG. 1



【図 2】

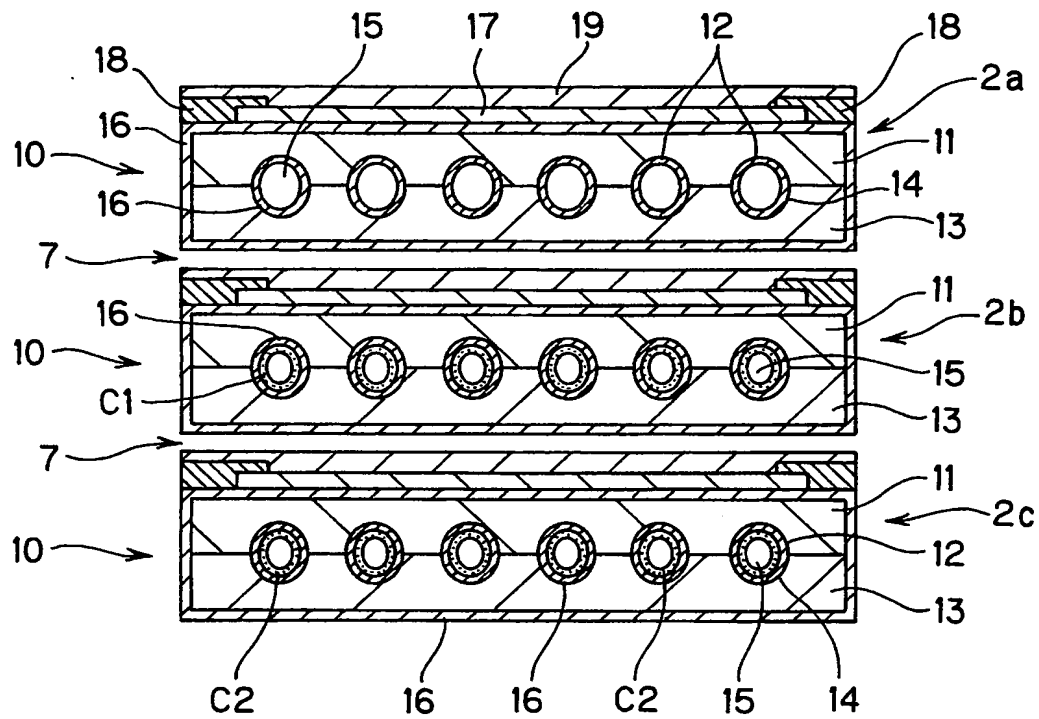
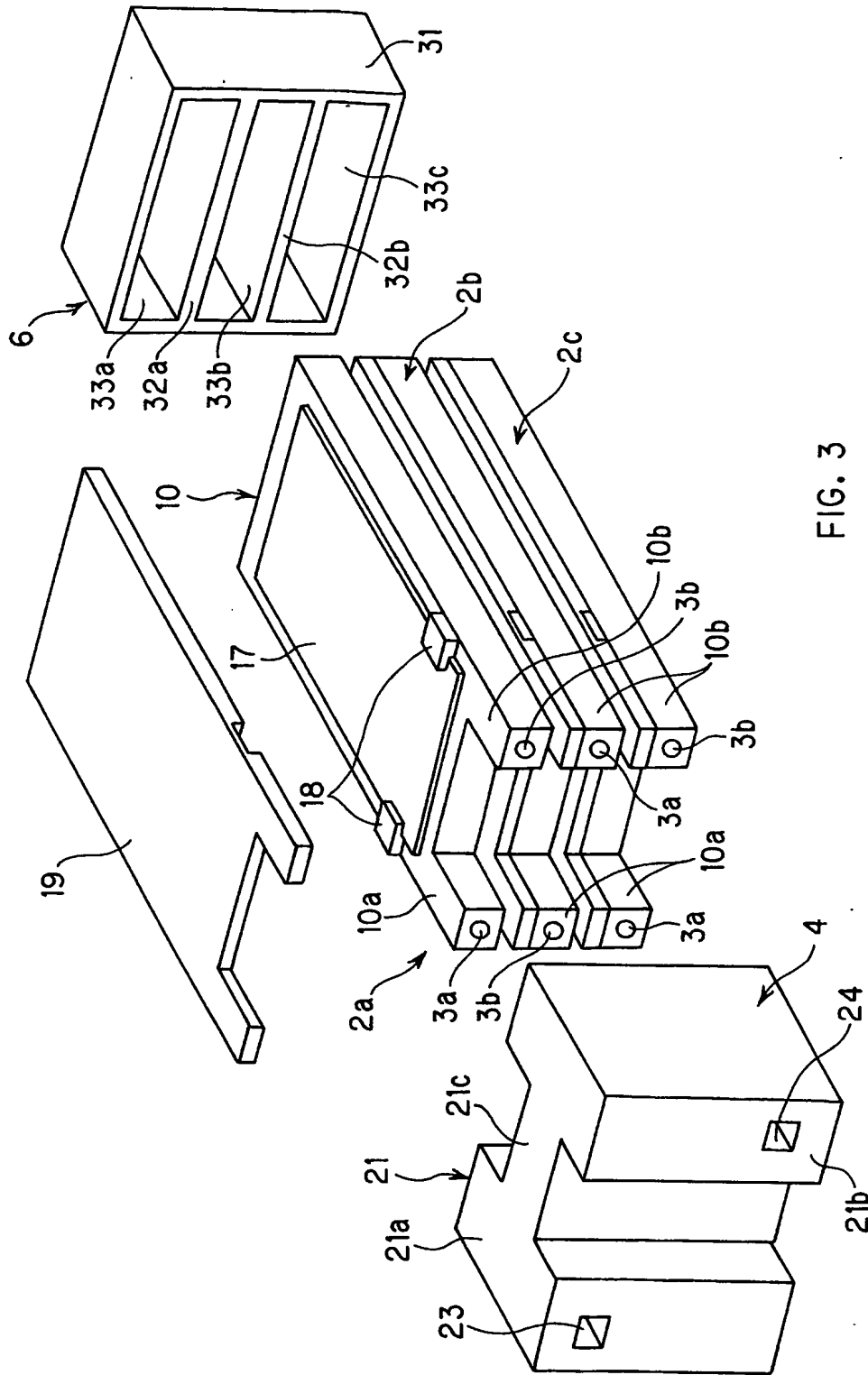


FIG. 2

【図 3】



【図 4】

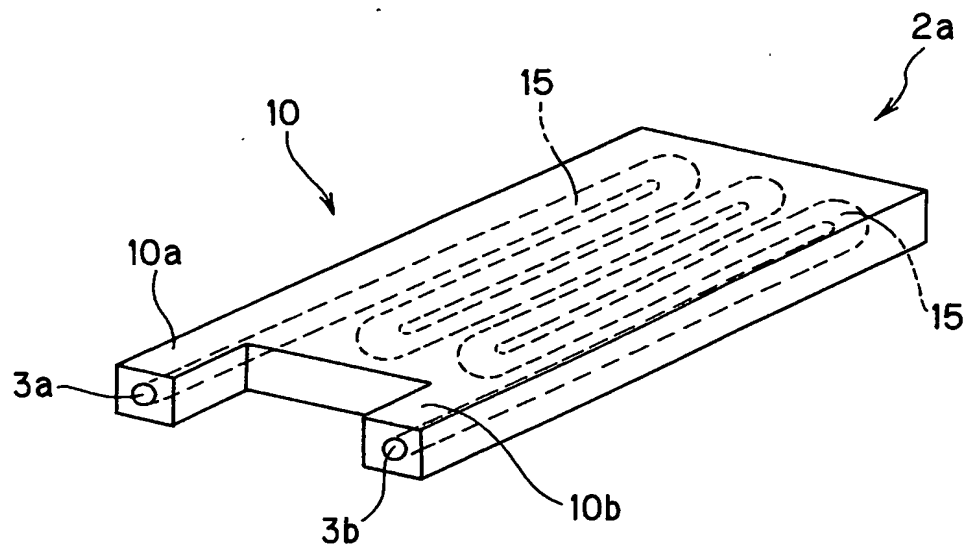


FIG. 4

【図 5】

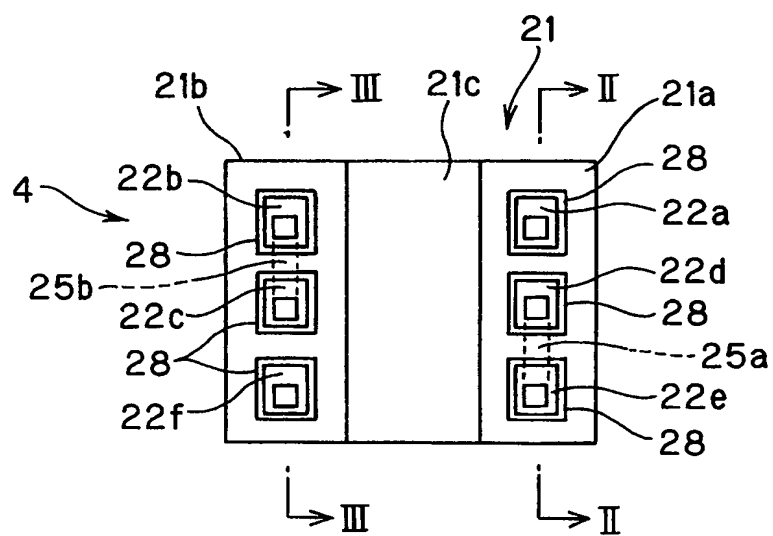


FIG. 5

【図 6】

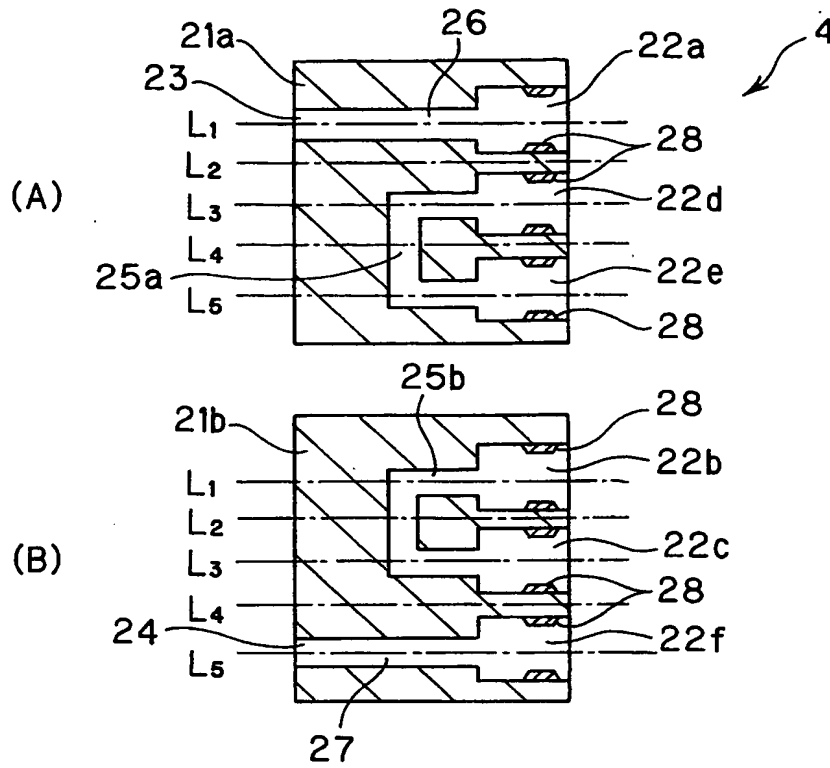


FIG. 6

【図 7】

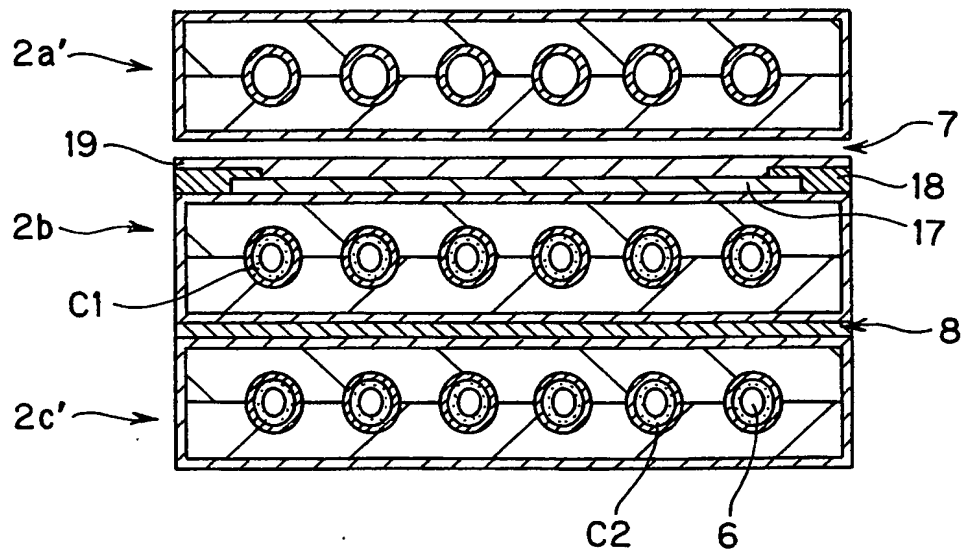


FIG. 7

【図 8】

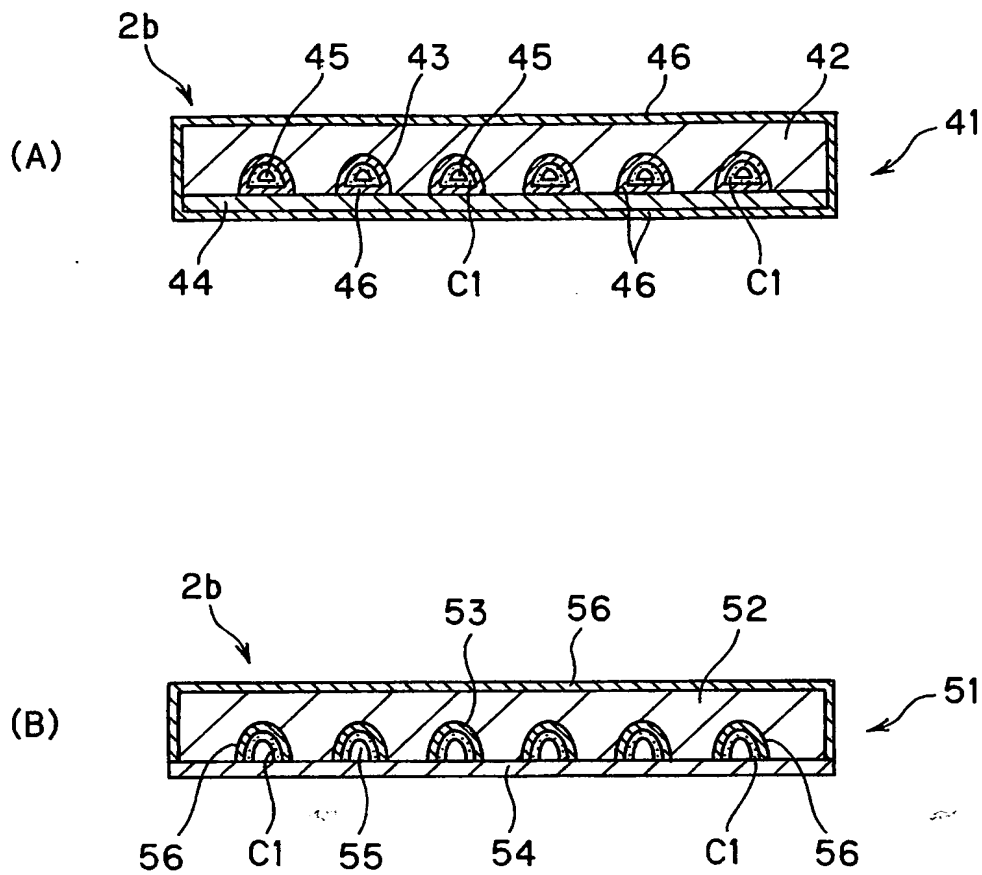


FIG. 8

【図 9】

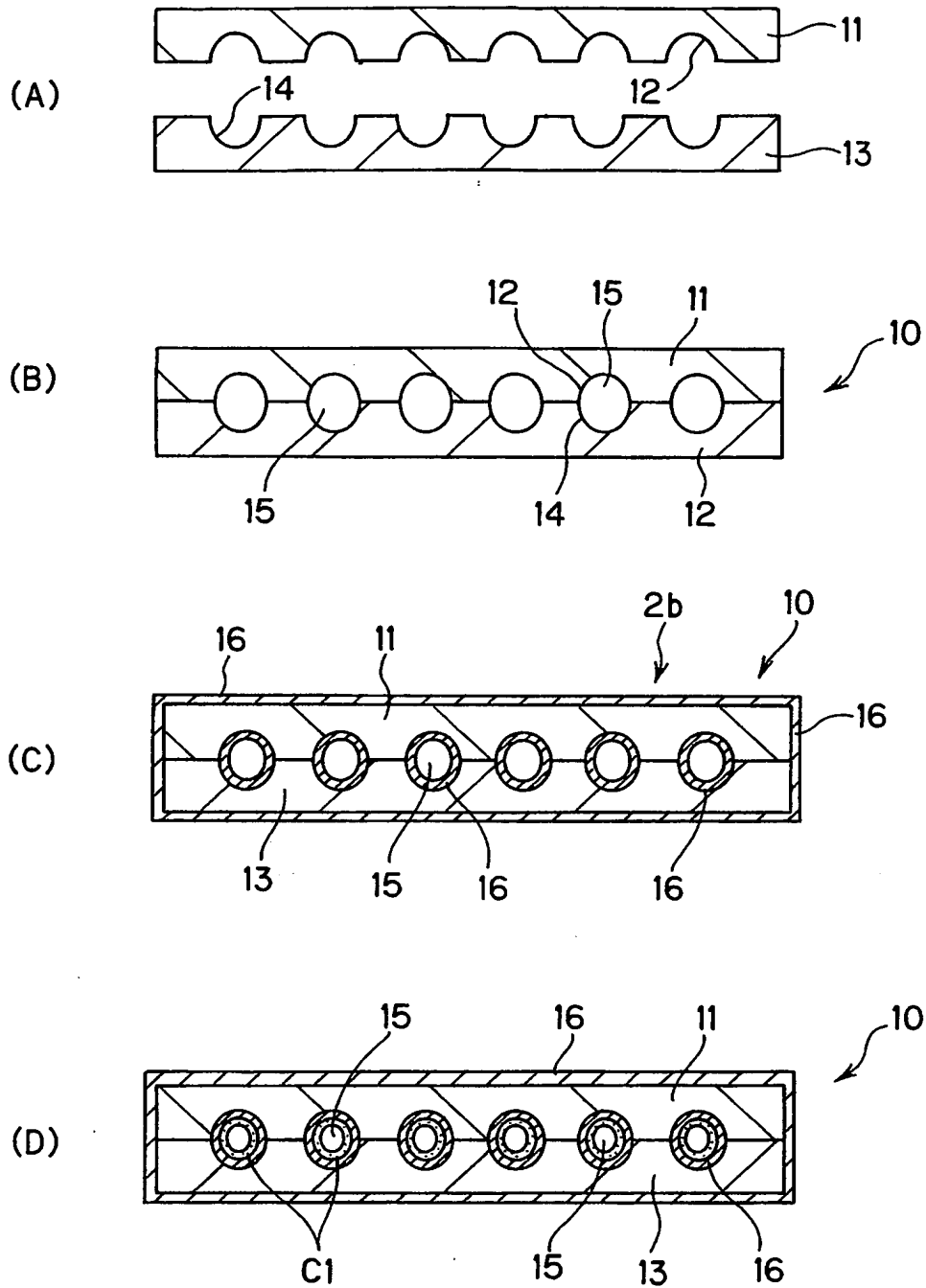


FIG. 9

【図 10】

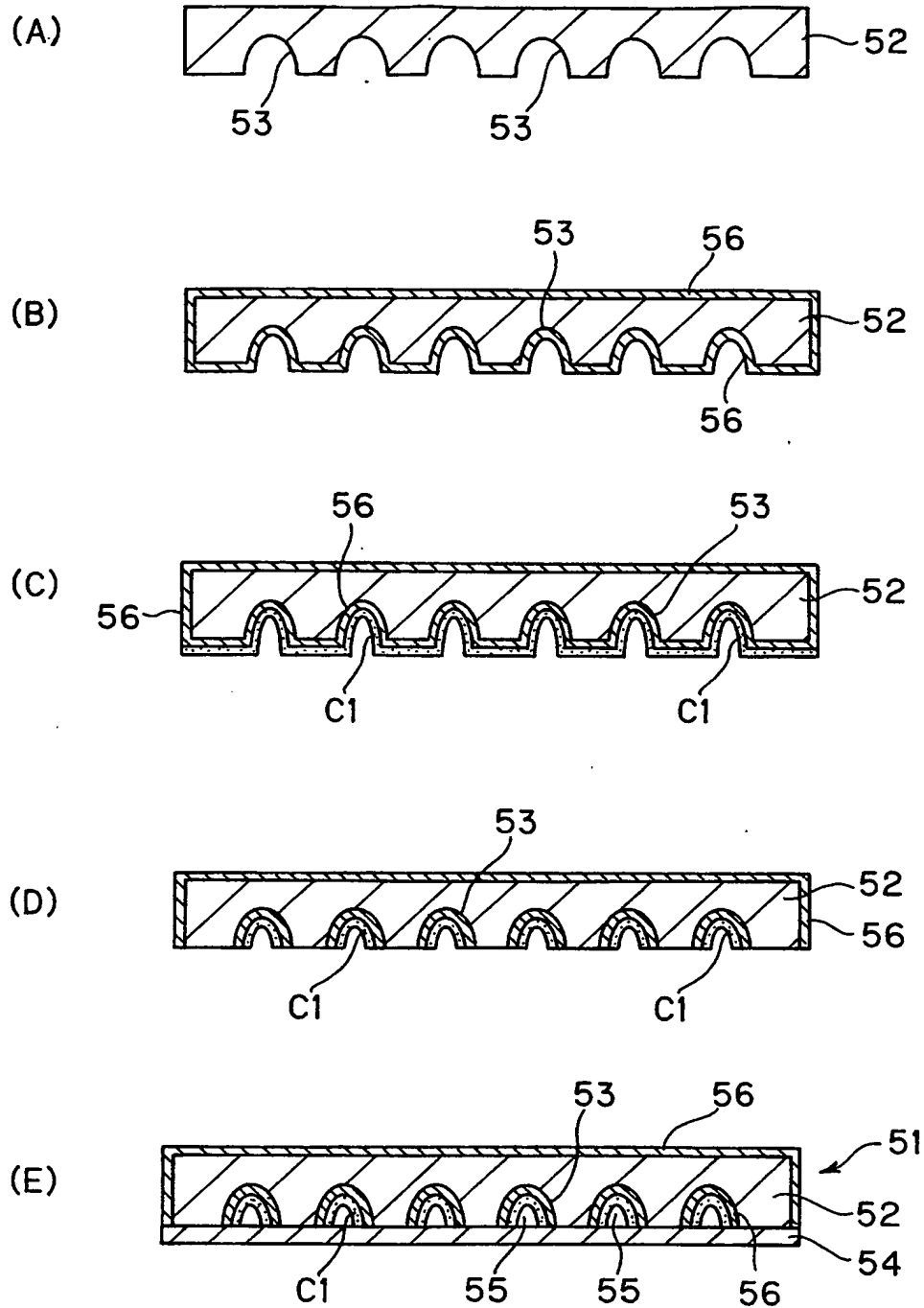


FIG. 10

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 小型で効率の高い水素製造用のマイクロリアクターを提供する。

**【解決手段】** マイクロリアクターの構成を、流路を内部に有し、この流路の一方の端部が導入口をなし、他方の端部が排出口をなす複数の単位流路部材と、この単位流路部材を多段状態で保持する連結部材とを少なくとも備えたものとし、連結部材は、単位流路部材の導入口が位置する部位、排出口が位置する部位にて単位流路部材を密着させて保持するための複数の連結部と、原料導入口と、ガス排出口とを有するものとし、単位流路部材の少なくとも 1 個は流路内に触媒を担持した単位マイクロリアクターとした。

**【選択図】** 図 1



特願 2 0 0 3 - 3 4 7 9 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 8 9 7 ]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号
氏 名	大日本印刷株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**